**Base tube for fuel cell**

Patent Number: ☐ US6312847  
Publication date: 2001-11-06  
Inventor(s): YAMASHITA AKIHIRO (JP); HISATOME NAGAO (JP); HOUJYOU TORU (JP); TSUKUDA HIROSHI (JP); KOSAKA KENICHIRO (JP)  
Applicant(s): MITSUBISHI HEAVY IND LTD (US)  
Requested Patent: ☒ DE19908213  
Application Number: US19990258568 19990226  
Priority Number (s): JP19980210581 19980727  
IPC Classification: H01M8/12  
EC Classification: H01M8/12B  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

The present invention discloses a base tube for a fuel cell produced by forming a film of a fuel electrode and a film of an air electrode on a surface of the base tube, the base tube comprising a mixture of a raw material for the base tube, and coarse particles of metal oxide, whereby the mixture shrinks nonuniformly when sintered to increase the porosity of the base tube. Thus, the gas permeability and the cell electrical efficiency can be increased

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 199 08 213 A 1

51 Int. Cl. 7:  
H 01 M 8/02

21 Aktenzeichen: 199 08 213.8  
22 Anmeldetag: 25. 2. 1999  
43 Offenlegungstag: 10. 2. 2000

DE 199 08 213 A 1

30 Unionspriorität:  
10-210581 27. 07. 1998 JP  
71 Anmelder:  
Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Tokio/Tokyo, JP  
74 Vertreter:  
Kern, R., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 80686 München

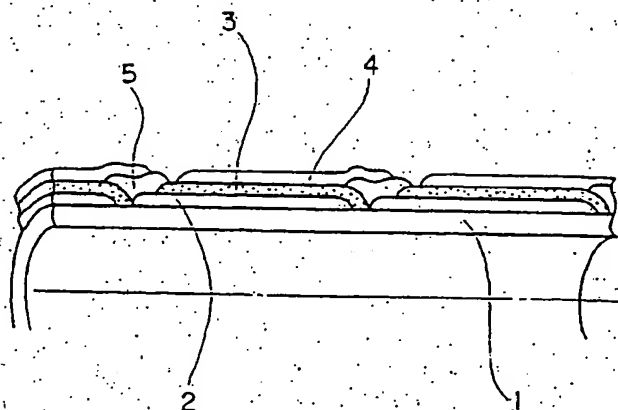
72 Erfinder:  
Tsukuda, Hiroshi, Nagasaki, JP; Yamashita, Akihiro,  
Nagasaki, JP; Kosaka, Kenichiro, Nagasaki, JP;  
Hisatome, Nagao, Nagasaki, JP; Houjyou, Toru,  
Nagasaki, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Basisrohr für eine Brennstoffzelle.

57 Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Basisrohr für eine Brennstoffzelle, die durch Ausbilden eines Films aus einer Brennstoffelektrode und eines Films aus einer Luftporelektrode auf einer Oberfläche des Basisrohrs hergestellt ist, wobei das Basisrohr aus einem Gemisch aus Rohmaterial für das Basisrohr und entweder groben Partikeln desselben Materials wie das Rohmaterial für das Basisrohr oder einem Metalloxid besteht, wodurch das Gemisch beim Sintern ungleichförmig schrumpft, um die Porosität des Basisrohrs zu vergrößern. Auf diese Weise können die Gaspermeabilität und die elektrische Zellenleistung gesteigert werden.



DE 199 08 213 A 1

## Beschreibung

## Hintergrund der Erfindung

## 1. Gebiet der Erfindung

Diese Erfindung bezieht sich auf ein Basisrohr für eine Brennstoffzelle, dessen Porosität und Porendurchmesser vergrößert sind, um die Energieerzeugungseigenschaften der sich ergebenden Brennstoffzelle zu verbessern.

## 2. Beschreibung des Standes der Technik

Fig. 1 zeigt den Aufbau eines Basisrohrs einer Brennstoffzelle mit thermisch aufgesprühtem Festelektrolyten.

Eine Brennstoffzelle mit thermisch aufgesprühtem Festelektrolyten (SOFC), wie in Fig. 1 gezeigt, wird in der folgenden Weise hergestellt: ein Thermit aus Ni und yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) wird in Filmform durch Plasmasprühen auf ein poröses zylindrisches Basisrohr 1 aus kalziumoxid-stabilisiertem Zirkonoxid (CSZ) erstellt, um als Brennstoffelektrode 2 zu dienen. Auf diese Brennstoffelektrode 2 wird sauerstoffionen-leitendes YSZ in Filmform durch Plasmasprühen aufgebracht, um als Elektrolyt 3 zu dienen. Auf diesen Elektrolyten 3 wird  $\text{LaCoO}_3$  in Filmform durch Acetylen-Flammsprühen aufgebracht, um als Lufterlektrode 4 zu dienen. Auf diese Weise wird eine Brennstoffzelle erstellt. Schließlich werden die Brennstoffelektrode 2 und die Lufterlektrode 4 in Serie miteinander durch ein elektrisch leitfähiges Verbindungsmaterial (Verbinder 5) in Filmform verbunden, das aus Thermit aus  $\text{NiAl}$  und Aluminiumoxid besteht.

Die Herstellung einer Brennstoffzelle durch thermisches Sprühen in der früheren Technologie ist arbeitsam und kostspielig und sollte in den Kosten herabgesetzt werden. Daher ist eine Brennstoffzelle vom Sintertyp entwickelt worden, die aus einem Basisrohr, einer Brennstoffelektrode und einem Elektrolyten besteht und integral gesintert ist und eine verringerte Anzahl von Sintervorgängen erfordert. Diese Art Brennstoffzelle wirft jedoch das Problem der unzureichenden Gaspermeabilität des Basisrohres auf, die erforderlich ist, um die gewünschten Energieerzeugungseigenschaften zu erzielen. Unter diesen Umständen schlägt die Erfindung ein Basisrohr für eine integrale Sinterbrennstoffzelle vor, das eine vergrößerte Porosität und einen vergrößerten Porendurchmesser aufweist, um die Energieerzeugungseigenschaften der Brennstoffzelle zu verbessern.

## Übersicht über die Erfindung

Die vorliegende Erfindung gibt ein Basisrohr für eine Brennstoffzelle an, die durch Ausbilden eines Films aus einer Brennstoffelektrode und eines Films aus einer Lufterlektrode auf einer Oberfläche des Basisrohrs erstellt ist, wobei das Basisrohr aus einem Gemisch aus einem Rohmaterial für das Basisrohr und entweder groben Partikeln desselben Materials wie das Rohmaterial des Basisrohrs oder einem Metalloxid besteht, wodurch das Gemisch beim Sintern ungleichmäßig schrumpft, um die Porosität des Basisrohrs zu vergrößern.

Der mittlere Partikeldurchmesser des Rohmaterials für das Basisrohr kann  $1\text{ }\mu\text{m}$  sein, und das Gemisch kann aus dem Rohmaterial für das Basisrohr und den groben Partikeln bestehen, die einen Partikeldurchmesser von  $5\text{ }\mu\text{m}$  oder mehr haben.

Das Gemisch kann 10 bis 40 Gew.-% an groben Partikeln enthalten.

Das Rohmaterial für das Basisrohr kann calcia-(calciumoxid-)stabilisiertes Zirkonoxid (CSZ) sein.

Das Rohmaterial für das Basisrohr kann aus feinen Partikeln aus calciumoxid-stabilisiertem Zirkonoxid (CSZ) bestehen, und das Gemisch kann aus dem Rohmaterial für das Basisrohr und feinen Partikeln aus dem Metalloxid bestehen, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$  und  $\text{FeO}$  umfaßt, wobei die feinen Partikel des Metalloxids denselben Partikeldurchmesser wie die Partikel des Rohmaterials für das Basisrohr haben, wodurch das Gemisch beim Sintern ungleichmäßig schrumpft, um die Porosität des Basisrohrs zu vergrößern.

Das Gemisch kann 10 bis 40 Gew.-% der feinen Metalloxidpartikel enthalten.

Das Rohmaterial für das Basisrohr kann calciumoxid-stabilisiertes Zirkonoxid (CSZ) sein mit einem Partikeldurchmesser von  $1\text{ }\mu\text{m}$ , und das Gemisch kann aus dem Rohmaterial für das Basisrohr und groben Partikeln des Metalloxids bestehen, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$  und  $\text{FeO}$  umfaßt, wobei die groben Partikel des Metalloxids einen Partikeldurchmesser von  $5\text{ }\mu\text{m}$  oder mehr aufweisen, wodurch das Gemisch beim Sintern ungleichmäßig schrumpft, um die Porosität des Basisrohrs zu vergrößern.

Das Gemisch kann 10 bis 40 Gew.-% an groben Metalloxidpartikeln enthalten.

## Kurzbeschreibung der Zeichnung

Die vorliegende Erfindung geht aus der nachfolgenden detaillierten Beschreibung und der begleitenden Zeichnung besser hervor, die nur zu Illustrationszwecken gegeben ist und daher die vorliegende Erfindung nicht beschränkt, und wobei:

Fig. 1 eine schematische Darstellung eines Basisrohrs für eine Brennstoffzelle mit thermisch gesprühten Festelektrolyten ist.

## Detaillierte Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung werden nun erläutert, es versteht sich aber, daß die Erfindung hierdurch nicht beschränkt wird.

(1) Das Basisrohr der Erfindung besteht aus einem Gemisch aus einem Rohmaterial für das Basisrohr und groben Par-

tikeln, so daß das Gemisch beim Sintern ungleichförmig schrumpft, um die Porosität des sich ergebenden Basisrohrs zu steigern. Die Erfindung, die die Schrumpfung beim Sintern ungleichförmig macht, um die Porosität zu steigern, verbessert die Gaspermeabilität. Nicht nur die Porosität, sondern auch der mittlere Porendurchmesser können vergrößert werden, so daß die Gaspermeabilität weiter verbessert werden kann.

Das Rohmaterial besteht bei der Erfindung aus feinen Partikeln aus calciumoxid-stabilisiertem Zirkonoxid (GSZ) mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 1 µm. Die mit den feinen Partikeln vermischten groben Partikeln können Calcium-stabilisiertes (calciumoxid-stabilisiertes) Zirkonoxid (CSZ) sein mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 5 µm oder mehr, vorzugsweise etwa 10 µm.

Das Rohmaterial ist nicht eingeschränkt, und  $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaTiO}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4$  und  $\text{BaTiO}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4$  können beispielsweise anstelle des calciumoxid-stabilisierten Zirkonoxids (CSZ) eingesetzt werden.

Die obere Grenze des Partikeldurchmessers der hinzugefügten groben Partikel ist etwa 200 bis 300 µm, jedoch nicht hierauf beschränkt.

Der Gehalt an groben Partikeln ist nicht beschränkt, sollte aber vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% sein. Wenn er weniger als 10 Gew.-% ist, wird die Zunahme der Porosität klein. Wenn er mehr als 40 Gew.-% ist, wird keine weitere Steigerung der Porosität erreicht.

Die Sintertemperatur bei der Erfindung liegt vorzugsweise zwischen 1300°C und 1500°C. Wenn sie geringer als 1300°C ist, werden der Elektrolyt und der Verbinder unzureichend verdichtet. Bei einer Sinterung mit einer Temperatur oberhalb von 1500°C wird die Verdichtung der Brennstoffelektrode beschleunigt, was nachteilige Ergebnisse liefert.

(2) Alternativ besteht das Basisrohr der Erfindung aus einem Gemisch aus dem Rohmaterial für das Basisrohr und einem Metalloxid. Wegen der Hinzufügung des Metalloxids schrumpft das Basisrohr während der Energieerzeugung reduktiv, wodurch neue Poren erzeugt werden, die Porendurchmesser vergrößert werden und ggf. die Gaspermeabilität verbessert wird. Da die Porosität gesteigert werden kann und der mittlere Porendurchmesser ebenfalls gesteigert wird, kann die Gaspermeabilität verbessert werden.

Das hinzugefügte Metalloxid besteht aus feinen Partikeln und ist aus der Gruppe ausgewählt, die NiO, CoO und FeO umfaßt. Wegen seiner Hinzufügung kann die Schrumpfung des Gemischs beim Sintern ungleichförmig gemacht werden, um die Porosität zu vergrößern.

Der Partikeldurchmesser des Metalloxids kann 5 µm oder mehr sein, vorzugsweise etwa 20 µm, und nicht gleich dem Partikeldurchmesser des Rohmaterials sein. In diesem Falle können aufgrund der Synergie zwischen einem Schrumpfungseffekt aufgrund Reduktion des hinzugefügten Metalloxids bei der Energieerzeugung und eines Schrumpfungseffekts aufgrund des gesteigerten Partikeldurchmessers des hinzugefügten Metalloxids während des Sinterns eine Steigerung der Porosität und des Porendurchmessers erzielt werden.

Der Gehalt an Metalloxid ist nicht beschränkt, sollte vorzugsweise aber 10 bis 40 Gew.-% ausmachen. Wenn er weniger als 10 Gew.-% ist, wird die Steigerung der Porosität klein. Wenn er größer als 40 Gew.-% ist, wird eine weitere Steigerung der Porosität nicht erreicht.

Die vorliegende Erfindung wird detaillierter unter Bezugnahme auf Beispiele erläutert, die in keiner Weise die Erfindung beschränken.

#### Beispiel 1

80 Gew.-% eines CSZ-Rohmaterials mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 1 µm und 20 Gew.-% an groben CSZ-Partikeln mit einem Partikeldurchmesser von 10 µm wurden miteinander vermischt und bei 1350°C gesintert.

#### Beispiel 2

80 Gew.-% CSZ-Rohmaterial mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 1 µm und 20 Gew.-% eines NiO-Materials mit einem Partikeldurchmesser von 1 µm wurden miteinander vermischt und bei 1350°C gesintert.

#### Beispiel 3

80 Gew.-% eines CSZ-Rohmaterials mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 1 µm und 20 Gew.-% eines NiO-Materials mit einem Partikeldurchmesser von 20 µm wurden miteinander vermischt und bei 130°C gesintert.

#### Vergleichsbeispiel 1

Zur Kontrolle wurde eine CSZ-Rohmaterial mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 1 µm allein verwendet und in der gleichen Weise gesintert.

Die Porosität, der Porendurchmesser und die elektrische Leistung der Zelle jedes der sich ergebenden Sinterprodukte sind in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

	CSZ-Rohmaterial	NiO-Material	Porosität	Porendurchmesser	Elektr. Zellenleistung
Vergl.-beisp. 1	Partikeldurchmesser 1 $\mu\text{m}$ : 100%	Keine	15%	0,7 $\mu\text{m}$	0,12
Beisp. 1	Partikeldurchmesser 1 $\mu\text{m}$ : 80% Partikeldurchmesser 10 $\mu\text{m}$ : 20%	Keine	20%	0,7 $\mu\text{m}$	0,31
Beisp. 2	Partikeldurchmesser 1 $\mu\text{m}$ : 80%	Partikeldurchmesser 1 $\mu\text{m}$ : 20%	23%	0,7 $\mu\text{m}$	0,37
Beisp. 3	Partikeldurchmesser 1 $\mu\text{m}$ : 80%	Partikeldurchmesser 10 $\mu\text{m}$ : 20%	30%	1,2 $\mu\text{m}$	0,44

\* Verhältnis der Energieabgabe von einer Zelle zur Brennstoffzuführung

Wie in Tabelle 1 gezeigt, hatten alle Basisrohre der vorliegenden Erfindung eine gesteigerte Porosität und eine verbesserte elektrische Zellenleistung im Vergleich zu dem Kontrollbeispiel. Weiterhin führte, wie in Beispiel 3 gezeigt, die Hinzufügung des Metallmaterials weiter vergrößerten Partikeldurchmessers synergistisch zu einer weiteren Verbesserung der elektrischen Zellenleistung.

Das bedeutet, die Porosität beim Kontrollbeispiel war etwa 15%. Bei der vorliegenden Erfindung stieg hingegen die Porosität um 20%, so daß eine Steigerung der elektrischen Zellenleistung erzielt wurde.

Außerdem wurde Metalloxid des gleichen Partikeldurchmessers wie der des Rohmaterials anstelle der groben Partikel desselben Material wie das Rohmaterial hinzugefügt. In diesem Falle war die Porosität auf 25% im Vergleich zu 15% bei der früheren Technologie gesteigert. Auf diese Weise wurde eine Vergrößerung der elektrischen Zellenleistung erreicht.

Wenn das Metalloxid mit einem größeren Partikeldurchmesser als im vorangehenden Fall hinzugefügt wurde, dann war darüber hinaus die Porosität 30%, eine weitere Steigerung gegenüber der Porosität von 15% bei der früheren Technologie. Der Porendurchmesser war auch auf 1,2  $\mu$  vergrößert, was um 0,7  $\mu\text{m}$  größer war als bei der früheren Technologie. Die Synergie dieser Effekte führte zu der weiteren Verbesserung der elektrischen Zellenleistung.

Die gesamte Offenbarung der japanischen Patentanmeldung Nr. 10-210581, eingereicht am 27. Juli 1998 mit Beschreibung, Ansprüchen, Zeichnungen und Zusammenfassung wird hier durch Bezugnahme in ihrer Gesamtheit eingeschlossen.

Während die vorliegende Erfindung in der obenstehenden Weise erläutert worden ist, versteht sich doch, daß die Erfindung hierdurch nicht beschränkt wird, sondern in verschiedenster Weise variiert werden kann. Solche Variationen werden nicht als eine Abweichung vom Geist und Umfang der Erfindung betrachtet, und alle solche Modifikationen, wie sie für den Fachmann offenkundig sind, sollen in den Schutzzumfang der folgenden Ansprüche eingeschlossen sein.

## Patentansprüche

1. Basisrohr für eine Brennstoffzelle, die durch Ausbildung eines Films aus einer Brennstoffelektrode und eines Films aus einer Lufterlektrode auf einer Oberfläche des Basisrohrs hergestellt ist, wobei das Basisrohr aus einem Gemisch aus einem Rohmaterial für das Basisrohr und entweder groben Partikeln aus demselben Material wie das Rohmaterial des Basisrohrs oder aus einem Metalloxid besteht, wobei das Gemisch beim Sintern ungleichmäßig schrumpft, um die Porosität des Basisrohrs zu vergrößern. 10
2. Basisrohr für eine Brennstoffzelle nach Anspruch 1, bei dem der mittlere Partikeldurchmesser des Rohmaterials für das Basisrohr 1 µm beträgt und das Gemisch aus dem Rohmaterial für das Basisrohr und groben Partikeln besteht, die einen Partikeldurchmesser von 5 µm oder mehr aufweisen. 15
3. Basisrohr für eine Brennstoffzelle nach Anspruch 2, bei dem das Gemisch 10 bis 40 Gew.-% an groben Partikeln enthält.
4. Basisrohr für eine Brennstoffzelle nach Anspruch 1, bei dem das Rohmaterial für das Basisrohr calciumoxid-stabilisiertes Zirkonoxid (CSZ) ist.
5. Basisrohr für eine Brennstoffzelle nach Anspruch 1, bei dem das Rohmaterial für das Basisrohr aus feinen Partikeln aus calciumoxid-stabilisiertem Zirkonoxid (CSZ) besteht und das Gemisch aus dem Rohmaterial für das Basisrohr und feinen Partikeln aus Metalloxid besteht, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die NiO, CoO und FeO umfaßt, wobei die feinen Metalloxidpartikel den gleichen Partikeldurchmesser wie die Partikel des Rohmaterials für das Basisrohr aufweisen, wodurch das Gemisch beim Sintern ungleichförmig schrumpft, um die Porosität des Basisrohrs zu steigern. 20 25
6. Basisrohr für eine Brennstoffzelle nach Anspruch 5, bei dem das Gemisch 10 bis 40 Gew.-% an feinen Metalloxidpartikeln enthält.
7. Basisrohr für eine Brennstoffzelle nach Anspruch 1, bei dem das Rohmaterial für das Basisrohr calciumoxid-stabilisiertes Zirkonoxid (CSZ) mit einem Partikeldurchmesser von 1 µm ist und das Gemisch aus dem Rohmaterial für das Basisrohr und groben Partikeln aus Metalloxid besteht, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die NiO, CoO und FeO umfaßt, wobei die groben Metalloxidpartikel einen Partikeldurchmesser von 5 µm aufweisen, wodurch das Gemisch beim Sintern ungleichförmig schrumpft, um die Porosität des Basisrohrs zu vergrößern. 30
8. Basisrohr für eine Brennstoffzelle nach Anspruch 7, bei dem das Gemisch 10 bis 40 Gew.-% an groben Metalloxidpartikeln enthält. 35

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

---

Fig. 1

